

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-156988
(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl. B32B 7/02
B29D 7/01
B32B 27/32
B32B 27/36
C08J 5/18
// B29C 70/06
B29K 23:00

(21)Application number : 09-339345 (71)Applicant : SHINETSU FILM KK
(22)Date of filing : 25.11.1997 (72)Inventor : MOTOMIYA TATSUHIKO
KIMURA FUJI
KAMISAKA KENICHI

(54) COMPOSITE FILM FOR FIBER-REINFORCED PLASTIC MOLDING**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an FRP molded body excellent in strength and precision with an excellent yield by using a laminated film at the time of manufacture of the FRP molded body.

SOLUTION: Heat shrinkage factors in directions of length and width in the case when the thickness is 15-30 μm and exposure is made for 15 minutes in a temperature range of 80-100° C are in a range of -0.5-1.0% respectively and the heat shrinkage factors in the directions of length and width in the case when the exposure is made for 15 minutes in a temperature range of 120-130° C are in a range of 0.5-3.0% respectively, while the elongation under a load of 6.0-6.7 kg/mm² is within 10%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-156988

(43)公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 3 2 B 7/02	1 0 5	B 3 2 B 7/02 1 0 5
B 2 9 D 7/01		B 2 9 D 7/01
B 3 2 B 27/32		B 3 2 B 27/32 C
27/36		27/36
C 0 8 J 5/18		C 0 8 J 5/18

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-339345	(71)出願人	597172188 信越フィルム株式会社 福井県武生市北府二丁目1番5号
(22)出願日	平成9年(1997)11月25日	(72)発明者	本宮 達彦 東京都千代田区内神田一丁目5番13号 信 越フィルム株式会社内
		(72)発明者	木村 富士 福井県武生市北府二丁目1番5号 信越フ ィルム株式会社武生工場内
		(72)発明者	上坂 謙一 福井県武生市北府二丁目1番5号 信越フ ィルム株式会社武生工場内
		(74)代理人	弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54)【発明の名称】 繊維強化プラスチック成形加工用複合フィルム

(57)【要約】

【解決手段】 厚さが15～30 μ mで、80～100℃の温度範囲に15分間曝した場合の長さ方向と幅方向の熱収縮率がそれぞれ0.5～1.0%の範囲であり、かつ、120～130℃の温度範囲に15分間曝した場合の長さ方向と幅方向の熱収縮率がそれぞれ0.5～3.0%の範囲であって、6.0～6.7kg/mm²荷重下での伸びが10%以内であることを特徴とする繊維強化プラスチック成形加工用複合フィルム。

【効果】 本発明によれば、FRP成形体製造時に本発明積層フィルムを使用することにより、強度、精度に優れたFRP成形体を歩留まりよく得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚さが15～30 μm で、80～100℃の温度範囲に15分間曝した場合の長さ方向と幅方向の熱収縮率がそれぞれ0.5～1.0%の範囲であり、かつ、120～130℃の温度範囲に15分間曝した場合の長さ方向と幅方向の熱収縮率がそれぞれ0.5～3.0%の範囲であって、6.0～6.7 kg/mm^2 荷重下での伸びが10%以内であることを特徴とする繊維強化プラスチック成形加工用複合フィルム。

【請求項2】 複合フィルムがポリエステルフィルムとポリプロピレンフィルム、又はポリプロピレンフィルム同士を複合したことを特徴とする請求項1記載の繊維強化プラスチック成形加工用複合フィルム。

【請求項3】 複合フィルムがポリエステルフィルムとポリプロピレンフィルムとからなり、ポリエステルフィルムの厚さがポリプロピレンフィルムより厚いことを特徴とする請求項2記載の繊維強化プラスチック成形加工用複合フィルム。

【請求項4】 複合フィルムがポリエステルフィルムとポリプロピレンフィルムとからなり、ポリプロピレンフィルムがヘーズフィルムで、そのヘーズ値が10～50%であると共に、その表面粗度(Ra)が0.1～0.8 μm である請求項2又は3記載の繊維強化プラスチック成形加工用複合フィルム。

【請求項5】 複合フィルムがポリプロピレン同士を複合したものであり、その一方のポリプロピレンフィルムがヘーズフィルムで、そのヘーズ値が10～50%であると共に、その表面粗度(Ra)が0.1～0.8 μm である請求項2記載の繊維強化プラスチック成形加工用複合フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繊維強化プラスチック（以下、FRPと略す）の成形加工時に用いられる複合フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、ゴルフシャフト、釣り竿、テニスラケット等の各種レジャー用道具類や、日用品及び産業用機器に使用される円筒状耐熱部材の製造にFRPが使用されている。このような道具・部材類の製造方法は、まず、金型のマンドレルにシート状FRP（プリプレグ）を圧着しながら巻き付けて必要な1次成形体を成形し、この外側に成形加工用フィルムを5～50 mm 幅にスリットしたテープ（通称ラッピングテープという）を適度な間隔（1～5 mm ）及び張力（4～10 kg/mm^2 ）で巻き付けた後、加熱昇温して、FRPの熱硬化性樹脂を硬化させる。次いで、冷却後、マンドレルが抜かれ、成形加工用フィルムが除去され、目的とする製品が得られる。

【0003】従来、成形加工用フィルムとしては、ポリ

エステルフィルム（以下、PETFという）やポリプロピレンフィルム（以下、PPFという）が使用されている。しかし、PETFを成形加工用フィルムとして用いた場合、所望の強度を持った成形体が得られるものの、樹脂に対する離型性がよくないため、硬化後の成形体に癒着したフィルムを取り除く必要があり、生産性に問題があった。この欠点を改良すべく、PETF表面をシリコン樹脂やフッ素樹脂でコートしたものや添加したものもあるが、高価であるばかりか、シリコン又はフッ素成分が硬化後の樹脂表面に移行することもあり、それを取り除くために前記同様の問題があった。

【0004】他方、PPF製の成形加工用フィルムはそのような問題はないものの、中空肉薄品、中空微細品や、細い棒状品の製造においては、成形中に発生するフィルムの収縮に伴い、肉厚ムラの発生や製品がネジれるという欠点があった。

【0005】従って、本発明は、FRPからの離型性が良く、また肉厚ムラや製品のネジレを与えることのないFRP成形加工用複合フィルムを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、FRPを所定形状に成形する際に形状・品質が決定される80～100℃の温度範囲、並びにFRPの熱硬化性樹脂が完全に硬化する120～130℃において、この温度におけるフィルムの熱収縮率が熱硬化性樹脂の状態変化と比較して差が生じる時、反りや変形をもたらすことを知見した。

【0007】即ち、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂の実質的硬化温度範囲である80～100℃でフィルムの熱収縮を極力ゼロに近付けるようにし、かつ、エポキシ樹脂の硬化が終了する135℃付近においても熔融することなく、適度な張力が必要であることを見出した。つまり、フィルムは伸びにくく、引張って巻かれた状態（フィルムは伸びた状態）で、温度を80～130℃にしたとき、フィルムは伸び縮みしないことが重要であることを見出し、本発明をなすに至った。

【0008】即ち、本発明は、

(1) 厚さが15～30 μm で、80～100℃の温度範囲に15分間曝した場合の長さ方向と幅方向の熱収縮率がそれぞれ0.5～1.0%の範囲であり、かつ、120～130℃の温度範囲に15分間曝した場合の長さ方向と幅方向の熱収縮率がそれぞれ0.5～3.0%の範囲であって、6.0～6.7 kg/mm^2 荷重下での伸びが10%以内であることを特徴とする繊維強化プラスチック成形加工用複合フィルム。

(2) 複合フィルムがポリエステルフィルムとポリプロピレンフィルム、又はポリプロピレンフィルム同士を複合したことを特徴とする上記(1)記載の繊維強化プラ

スチック成形加工用複合フィルム。

(3) 複合フィルムがポリエステルフィルムとポリプロピレンフィルムとからなり、ポリエステルフィルムの厚さがポリプロピレンフィルムより厚いことを特徴とする上記(2)記載の繊維強化プラスチック成形加工用複合フィルム。

(4) 複合フィルムがポリエステルフィルムとポリプロピレンフィルムとからなり、ポリプロピレンフィルムがヘーズフィルムで、そのヘーズ値が10～50%であると共に、その表面粗度(Ra)が0.1～0.8 μ mである上記(2)又は(3)記載の繊維強化プラスチック成形加工用複合フィルム。

(5) 複合フィルムがポリプロピレン同士を複合したものであり、その一方のポリプロピレンフィルムがヘーズフィルムで、そのヘーズ値が10～50%であると共に、その表面粗度(Ra)が0.1～0.8 μ mである上記(2)記載の繊維強化プラスチック成形加工用複合フィルムを提供する。

【0009】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明のFRP成形加工用複合フィルムは、異質或いは同質のフィルムの組み合わせからなり、その組み合わせは2層に限定されるものではなく、3、4層であってもよいが、複数層のPPFの組み合わせ、又はPPFとPETFとの組み合わせであることが好ましい。また、PETF表面にはフッ素樹脂或いはシリコーン樹脂でコーティングされているものを使用してもよい。

【0010】この場合、プリプレグと接する側は、PPFであって、しかもフィルム表面に凹凸のあるヘーズフィルムであることが好ましい。PPFの製造方法としては、一軸延伸、同時二軸延伸、逐次二軸延伸方法が知られており、ヘーズフィルムのそれは後者の2方法により主として製造されている。代表的なものとして特公昭62-6977号、特開昭49-98478号、特開昭49-28687号公報などが公知であるが、本発明では、離型性に優れているインフレ法(同時二軸延伸法)により得られるヘーズフィルムが好ましい。

【0011】上記ヘーズフィルムのヘーズ値は10～50%、Raは0.1～0.8 μ mが好ましい。ヘーズ値10%、Ra0.1 μ m未満では離型性が劣り、ヘーズ値50%、Ra0.8 μ mを超えると離型性は優れるが、フィルムの製造が困難で実用性がない。

【0012】なお、上記ヘーズフィルムと複合される他のPPFはヘーズフィルムである必要はなく、またPETFもヘーズフィルムでなくともよい。なお、PETFとしては、機械的強度に優れている二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【0013】複合フィルムの製造において、各単位フィルムの積層化は通常知られているドライラミネート法により、ウレタン系、アクリル系、ポリエステル系又はゴム系接着剤を使用して製造することができる。均質な厚

さのフィルムを得るには、接着剤は張り合わせるフィルムのうち厚い方に塗布する方が好ましい。なお、各フィルムは接着に先立ってコロナ放電処理が施される。接着剤の厚さは乾燥時1 μ m以下が好ましい。

【0014】積層フィルムのトータルの厚さは15～30 μ m、好ましくは17～25 μ mである。15 μ m未満では6.0～6.7kg/mm²の荷重下での伸びが10%以内であるものの、5～15mm幅にスリットし、実際に巻き付ける際の巻き張力は1kg/切り幅以下にしないとフィルムは伸びてしまい、目的とする成形体が得られない場合が生じる。30 μ mを超えると、硬化後の成形品表面に、フィルム厚さに比例して形成された巻き跡(ピッチ跡)に起因する凹凸段差が大きくなり、成形後の研磨工程を長引かせるので、経済上好ましくない。また、PETFとPPF(ヘーズフィルム)との積層品を用いる場合、PPFよりPETFの厚さを厚くすると更によい。

【0015】本発明の複合フィルムは、これを加熱したときの特性のうち、80～100℃の温度範囲に15分間曝した場合の長さ方向と幅方向の熱収縮率は、共に-0.5～-1.0%、好ましくは-0.2～-0.7%の範囲で、かつ、120～130℃の温度範囲に15分間曝した場合の長さ方向と幅方向の熱収縮率がそれぞれ0.5～3.0%、好ましくは0.2～2.5%の範囲であることが必要である。この範囲を外れると、本発明の目的を達成し得ない。

【0016】また、本発明の複合フィルムは、6.0～6.7kg/mm²荷重下での伸びが10%以内、好ましくは2～9%であることが必要であり、この伸びが10%を超えると加熱時に伸びた分に相当する収縮力が働き、糸乱れ等の発生要因になる。

【0017】本発明の複合フィルムが用いられるFRP、特に炭素繊維で強化された熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂がよく、エポキシ樹脂製FRPの場合、エポキシ樹脂は加熱時に80～100℃の範囲で実質的に硬化し、その形状が決定され、以後135℃までの加熱は架橋を促進して完全硬化し、FRP本来の強度が発現する。長さ方向(長手方向)のマイナスの熱収縮率は熱膨張を表わし、この値が大きすぎると、硬化後の密度を上げることができない。他方、熱収縮率が大きすぎると硬化中に必要以上に樹脂を締め付ける結果、樹脂漏れに因る肉厚の変化や強度のバラツキ等の原因となる。

【0018】幅方向(短尺方向)の熱収縮及び熱膨張は、成形物の長尺方向に沿って均一に配設された炭素繊維が局部的なフィルムの寸法変化によって乱れが発生し、密度ムラを起こし強度低下の原因となるので、前記した範囲にあることが必要である。

【0019】また、エポキシ樹脂の完全硬化過程である120～130℃の温度範囲における積層フィルムの熱収縮率は、成形体の反り、変形に関係し、長さ方向(長

手方向)及び幅方向(短尺方向)のいずれも0.5~3.0%の範囲にあることが要求される。0.5%未満の場合フィルムに緩みが発生し、3.0%を超えると成形体に対する過度の締め付けのため反りや変形の原因となる。

【0020】ここで、使用されるFRP中の繊維素材としては、経済的なものは前述の炭素繊維やガラス繊維であり、糸状、シート状、板状、織物状などのいずれをも使用でき、単独或いは混合したものであってもよい。

【0021】本発明の複合フィルムをFRPの成形に使用するときは、このフィルム単独又はその他前述したPPFやPETFを組み合わせる使用すること、又は、高弾性体の成形体を製造するために、本発明フィルムを多重巻きにして使用することは任意である。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、FRP成形体製造時に本発明積層フィルムを使用することにより、強度、精度に優れたFRP成形体を歩留まりよく得ることができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0024】【実施例1】二軸延伸PETF(厚さ12 μ m)をコロナ処理後、ポリエステル・ポリウレタン系接着剤(商品名LX-605、大日本インキ化学工業)に硬化剤(商品名KW40)を配合比5:1(重量)で混合し、酢酸エチルで粘度調整を行った後、グラビアロールを用いて150~200g/m²になるようにコーティングした。コーティング後、溶媒を乾燥除去した。次いで、二軸延伸PPF(厚さ12 μ m)ヘーズ品(Ra=0.20 μ m、コロナ処理は非ヘーズ面で40dy*

*ne/cm)の非ヘーズ面とPETFの接着剤付着面とをニップロールで圧着し、積層フィルムを得た。積層フィルムの厚さは24.3 μ m(接着剤層は乾燥時0.3 μ m)であった。

【0025】更に得られた積層フィルムの接着を強固に促進するため、40℃のオーブン中で3日間エージング処理を行った。表1に下記の方法で求めた各フィルム物性を示した。

1. 強度、伸び及び6.0kg/mm²における伸び
15mm×200mmの短冊状の試験片を(株)東洋精機製作所製ストログラフR1を用いてJISC2330に準拠し測定した。また、得られた引張り応力・伸び曲線から6.0kg/mm²における伸びを求めた。

2. 加熱収縮率

20mm×150mmの短冊状の試験片に100mm間隔の標点をつける。この試験片を予め所定の温度に調節した恒温槽に吊りし、15分間加熱した後取り出し30分間放冷し、標点間距離を測定し、次式により収縮率を求めた。

$$20 \text{ 加熱収縮率}(\%) = (L1 - L2) / L1$$

L1:加熱前の標点間距離(mm)

L2:加熱後の標点間距離(mm)

3. ヘーズ

日本電色工業(株)製デジタルヘーズメーターNDH-20Dを用い、JISK7105の方法により測定した。

4. 表面粗度(Ra)

(株)東京精密製表面粗さ形状測定機サーフコム570Aを用い、JISB0601の方法により測定した。

【0026】

【表1】

	厚さ (μ m)	強度 (kg/mm ²)		伸び (%)		加熱収縮率 (%)				6.0 kg/mm ² 伸び (%)	ヘーズ (%)
						90℃× 15min		120℃× 15min			
		MD	CMD	MD	CMD	MD	CMD	MD	CMD	MD	
PETF (1)	12	23	20	110	150	0.0	0.0	0.0	0.0	2.3	3
PPF (2)	12	16	21	143	90	1.5	0.5	4.4	5.8	110.0	20
実施例1 積層品 (1+2)	24	17	17	107	66	0.0	0.1	1.4	0.5	7.0	(20)

MD:長さ方向、CMD:幅方向

【0027】次いで、得られたフィルムを15mm幅×500mmにスリットし、ロール状に巻いた。このものをエポキシ樹脂含有量28%の炭素繊維プリプレグをテープのある鉄製マンドレルに巻き付けて得られた一次成形体の上に、2mmピッチ、3kgの荷重で巻き締めを行った後、加熱炉にセットした。

【0028】次いで30分かけて室温から90℃まで温

度を上げ、この温度で30分間保持した。更に40分かけて130℃にし、20分間同温度に保ち、エポキシ樹脂を完全に硬化させた。得られた成形体を炉から取り出し、外観を観察したが、樹脂の漏れはなく、成形体のネジレも認められなかった。

【0029】フィルム端部をもって、テープの巻き戻し作業を行ったが、エポキシ樹脂との接着もなく、抵抗な

く剥がすことができた。

【0030】〔実施例2〕一軸延伸PPF（厚さ20 μ m）をコロナ処理後、ポリエステル・ポリウレタン系接着剤（商品名LX-605、大日本インキ化学工業）に硬化剤（商品名KW40）を配合比5：1（重量）で混合し、酢酸エチルで粘度調整を行った後、グラビアロールを用いて150～200 g/m²になるようにコーティングした。コーティング後、溶媒を乾燥除去した。次いで、二軸延伸PPF（厚さ9 μ m）ヘーズ品（Ra＝0.42 μ m、コロナ処理は非ヘーズ面で40 dyne * 10

* / cm）の非ヘーズ面とPPFの接着剤付着面とをニップロールで圧着し、積層フィルムを得た。積層フィルムの厚さは29.3 μ m（接着剤層は乾燥時0.3 μ m）であった。表2に各フィルム物性を示した。次いで、得られたフィルムを15mm幅×500mにスリットし、ロール状に巻き、これを用いて実施例1に準じた成形体を製造した。樹脂とフィルムとの剥離性は良好でロッドの曲がり、樹脂漏れ、繊維の乱れも観察されなかった。

【0031】

【表2】

	厚さ (μ)	強度 (kg/mm ²)		伸び (%)		加熱収縮率 (%)				6.0 kg/mm ² 伸び (%)	ヘーズ (%)
						90℃× 15min		120℃× 15min			
		MD	CMD	MD	CMD	MD	CMD	MD	CMD		
PPF (3)	20	22	12	70	(0)	0.5	0.0	2.2	3.0	2.3	3
PPF (4)	9	21	20	90	91	1.5	0.5	5.8	2.4	120.0	20
実施例2 積層品 (3+4)	29	23	18	60	65	0.5	0.0	2.0	1.9	9.0	(20)

MD：長さ方向、CMD：幅方向

【0032】〔比較例1～5〕

①PETF12 μ -PPF16 μ （ヘーズ品）

②PETF20 μ -PPF16 μ （ヘーズ品）

の組み合わせの複合フィルムを製造し、これを使用して実施例1に準じた成形体を製造した。

【0033】その結果、①の成形体の物性値は表3に示すように熱収縮率が大きく、樹脂漏れが発生し、②では熱収縮率は問題ないものの複合フィルムが厚いため、成形体表面にラッピング跡が鮮明に残り、加工に問題が発生した。

【0034】更に、

③PETF6 μ -PPF16 μ （ヘーズ品）

④PETF4 μ -PPF9 μ （ヘーズ品）

⑤PETF6 μ -PPF16 μ （ブレン品：ヘーズ値2%）

の組み合わせの複合フィルムを製造し、これを使用して実施例1に準じた成形体を製造した。

【0035】その結果、③では表3の物性値を示し、複合フィルムの効果が得られず、成形体は樹脂漏れや繊維乱れが発生し、④ではフィルムの伸びが大きく、強度が不足し、成形体強度が不均一となり、かつ成形体強度も小さかった。⑤では樹脂漏れのほかにブレンフィルムを使用したためヘーズ品に比べ成形体とフィルムの離型性が悪かった。

【0036】以上のように本発明の範囲を満たさないものは成形体の特性が劣り、本発明複合フィルムを使用することにより、高い形状精度で不良率の少ない（高生産性）製品を製造できることが確認された。

【0037】

【表3】

			6.0kg/ mm ² 荷重下 伸び (%)	加熱収縮率 (%)			
				80~100℃		120~130℃	
				MD	CMD	MD	CMD
比較例	1	PET12	11.0	1.5	1.6	5.0	6.0
		PPR16					
	2	PET20	5.0	0.0	0.1	1.5	1.8
		PPR16					
	3	PET6	13.0	1.0	1.5	4.0	5.0
		PPR16					
	4	PET4	40.0	0.0	1.0	2.0	3.0
		PPR9					
	5	PET6	15.0	0.5	1.0	4.2	5.5
		PPS16 (plain)					

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

// B 2 9 C 70/06

B 2 9 K 23:00

識別記号

F I

B 2 9 C 67/14

M